

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-151078

(P2002-151078A)

(43) 公開日 平成14年5月24日 (2002.5.24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード [*] (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 8
C 0 1 G 51/00		C 0 1 G 51/00	A 5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)			
(21) 出願番号	特願2000-347083 (P2000-347083)	(71) 出願人	000166443 戸田工業株式会社 広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号
(22) 出願日	平成12年11月14日 (2000. 11. 14)	(72) 発明者	藤野 昌市 山口県小野田市新沖1丁目1番1号 戸田工業株式会社小野田工場内
		(72) 発明者	杉山 典幹 山口県小野田市新沖1丁目1番1号 戸田工業株式会社小野田工場内
		(72) 発明者	渡邊 浩康 山口県小野田市新沖1丁目1番1号 戸田工業株式会社小野田工場内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池用正極活物質及びその製造法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、二次電池としての初期放電容量を維持し、且つ、高温下での充放電サイクル特性が改善された非水電解質二次電池を得ることができる正極活物質を提供する。

【解決手段】 コバルト酸リチウム粒子粉末の粒子表面の一部に酸化チタン及び／又はチタン酸リチウムが被覆されており、前記酸化チタン及び／又はチタン酸リチウムの被覆量がコバルト酸リチウム粒子粉末中のコバルトに対しTiとして2.0～4.0mol%である非水電解質二次電池用正極活物質は、コバルト酸リチウム粒子を分散させた水溶液のpHを調整し、次いでチタニウム塩を添加して、微細な水酸化チタニウムコロイドをコバルト酸リチウム粒子の粒子表面に吸着させた後、ろ過、水洗、乾燥して水酸化チタニウムコロイドを吸着させたコバルト酸リチウム粒子粉末を得、次いで、該コバルト酸リチウム粒子粉末を酸化雰囲気中で熱処理して得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 コバルト酸リチウム粒子粉末の粒子表面の一部に酸化チタン及び／又はチタン酸リチウムが被覆されており、前記酸化チタン及び／又はチタン酸リチウムの被覆量がコバルト酸リチウム粒子粉末中のコバルトに対しTiとして2.0～4.0mol%であることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項2】 コバルト酸リチウム粒子を分散させた水溶液のpHを調整し、次いでチタニウム塩を添加して、微細な水酸化チタニウムコロイドをコバルト酸リチウム粒子の粒子表面に吸着させた後、ろ過、水洗、乾燥して水酸化チタニウムコロイドを吸着させたコバルト酸リチウム粒子粉末を得、次いで、該コバルト酸リチウム粒子粉末を酸化雰囲気中で熱処理することを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造法。

【請求項3】 熱処理の温度が500℃～700℃であることを特徴とする請求項2記載の非水電解質二次電池用正極活物質の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、二次電池としての初期放電容量を維持し、且つ、高温下での充放電サイクル特性が改善された非水電解質二次電池を得ることができる正極活物質を提供する。

【0002】

【従来の技術】近年、AV機器やパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高くなっている。このような状況下において、充放電電圧が高く、充放電容量も大きいという長所を有するリチウムイオン二次電池が注目されている。

【0003】従来、4V級の電圧をもつ高エネルギー型のリチウムイオン二次電池に有用な正極活物質としては、スピネル型構造の LiMn_2O_4 、岩塩型構造の LiMnO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 、 LiNiO_2 等が一般的に知られており、なかでも LiCoO_2 は高い充放電電圧と充放電容量を有する点で優れているが、更なる特性改善が求められている。

【0004】即ち、ノートパソコンなど二次電池で作動する装置はその使用に伴って高温になるため、二次電池として高温下での充放電サイクル特性に優れることが要求される。また、 LiCoO_2 は高い電圧で作動することができるが、高電圧のため電解液との反応が起こりやすく、充放電サイクル特性が低下しやすい。

【0005】そこで、高温下での充放電サイクル特性に優れた LiCoO_2 が要求されている。

【0006】従来、コバルト酸リチウム粒子粉末の諸特性改善のために、コバルト酸リチウム粒子表面をチタン

化合物で被覆する方法（特開平4-329267号公報、特開平8-102332号公報、特開平2000-200605号公報等）、コバルト酸リチウム粒子中にチタンを含有させる方法（特開平6-44974号公報等）、正極活物質としてコバルト酸リチウム粒子粉末とリチウムチタン複合酸化物（ LiTi_2O_4 ）との混合物を用いる方法（特開平7-288124号公報）が知られており、また、コバルト酸リチウム粒子表面を、リン、ホウ素、酸化ジルコニウム、酸化サマリウムなどで被覆する方法（特許第3054829号公報、特許第3044812号公報、特許第2855877号公報、特許第3003431号公報等）が知られている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】前記諸特性を満たす正極活物質は現在最も要求されるところであるが、未だ得られていない。

【0008】即ち、前出特開平4-329267号公報には、コバルト酸リチウム粒子表面をチタンカップリング剤で表面処理した後、熱処理する方法が記載されているが、添加したチタン原子がコバルト酸リチウム粒子の内部方向に拡散して表面近傍にチタン添加表面層が形成されるため、電解液との反応を抑制する効果を得ることができず、高温下での充放電サイクル特性が十分とはいえないものである。また、カップリング剤は高価なため工業的生産性に優れるとはいえないものである。

【0009】前出特開平8-102332号公報には、コバルト酸リチウム粒子表面の一部にチタン酸化物などの低活性酸化物を分散保持させることが記載されているが、コバルト酸リチウム粒子表面に保持されているチタン酸化物の結合力が弱いので、高温下での充放電サイクル特性が十分とはいえないものである。

【0010】前出特開平2000-200605号公報にはコバルト酸リチウム粒子表面にチタン粒子及び／又はチタン化合物粒子を付着させる方法が記載されているが、コバルト酸リチウム粒子とチタン化合物粒子とを乾式混合した場合には、チタン化合物粒子の混合が不均一となり付着するチタン化合物粒子の偏在箇所が発生するため、高温下での充放電サイクル特性が十分とはいえないものである。

【0011】前出特開平6-44974号公報にはリチウムコバルト酸化物とチタン酸化物との混合物を焼成して $\text{Li}_{1.4}(\text{Co}_{0.7}\text{Ti}_{0.3})_2\text{O}_4$ を得る方法が記載されているが、初期充放電容量が低下し、また、電解液との反応を抑制する効果が得られないため、高温下での充放電サイクル特性が十分とはいえないものである。

【0012】前出特開平7-288124号公報には、コバルト酸リチウム粒子粉末とリチウムチタン複合酸化物（ LiTi_2O_4 ）との混合物を正極活物質として用いる方法が記載されているが、リチウムチタン酸複合酸

化物を存在させるだけでは、電解液との反応を抑制する効果が得られないため、高温下での充放電サイクル特性が向上するとは言い難いものである。

【0013】また、前出チタン化合物以外の異種元素（リン、ホウ素、酸化ジルコニウム、酸化サマリウムなど）で被覆した場合には、電解液との反応を抑制することが困難なため、高温下での充放電サイクル特性が十分とは言えないものである。

【0014】そこで、本発明は、初期放電容量に優れ、且つ、高温下での充放電サイクル特性に優れた正極活物質を得ることを技術的課題とする。

【0015】

【課題を解決する為の手段】前記技術的課題は、次の通りの本発明によって達成できる。

【0016】即ち、本発明は、コバルト酸リチウム粒子粉末の粒子表面の一部に酸化チタン及び／又はチタン酸リチウムが被覆されており、前記酸化チタン及び／又はチタン酸リチウムの被覆量がコバルト酸リチウム粒子粉末中のコバルトに対しTiとして2.0～4.0mol％であることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質である。

【0017】また、本発明は、コバルト酸リチウム粒子を分散させた水溶液のpHを調整し、次いでチタニウム塩を添加して、微細な水酸化チタニウムコロイドをコバルト酸リチウム粒子の粒子表面に吸着させた後、ろ過、水洗、乾燥して水酸化チタニウムコロイドを吸着させたコバルト酸リチウム粒子粉末を得、次いで、該コバルト酸リチウム粒子粉末を酸化雰囲気中で熱処理することを特徴とする前記非水電解質二次電池用正極活物質の製造法である。

【0018】また、本発明は、熱処理の温度が500℃～700℃であることを特徴とする前記非水電解質二次電池用正極活物質の製造法である。

【0019】本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

【0020】先ず、本発明に係る正極活物質について述べる。

【0021】本発明に係る正極活物質は、コバルト酸リチウム粒子粉末の粒子表面の一部が酸化チタン及び／又はチタン酸リチウムで被覆されている。

【0022】本発明においては、酸化チタン及び／又はチタン酸リチウムはコバルト酸リチウム粒子粉末の粒子表面の一部を被覆しており、酸化チタン及び／又はチタン酸リチウムがコバルト酸リチウム粒子粉末の粒子表面全体を被覆した場合には、初期放電容量が低下する。酸化チタン及び／又はチタン酸リチウムの含有量はTi換算でコバルト酸リチウム粒子粉末のコバルトに対して2.0～4.0mol％である。2.0mol％以下の場合にはサイクル容量維持率向上の効果が小さく、4.0mol％を超える場合には初期放電容量が著しく低下

する。好ましくは2.1～3.5mol％、より好ましくは2.2～3.0mol％である。

【0023】本発明に係る正極活物質の平均粒子径は1.0～10μmが好ましい。平均粒子径が1.0μm未満の場合には、充填密度の低下や電解液との反応性が増加するため好ましくない。10μmを超える場合には、工業的に生産することが困難となる。

【0024】本発明に係る正極活物質のBET比表面積は0.1～1.5m²/gが好ましい。BET比表面積値が0.1m²/g未満の場合には、工業的に生産することが困難となる。1.5m²/gを超える場合には充填密度の低下や電解液との反応性が増加するため好ましくない。

【0025】本発明に係る正極活物質の格子定数はa軸長が2.81～2.82Å、c軸長が14.045～14.065Åであることが好ましい。

【0026】次に、本発明に係る正極活物質の製造法について述べる。

【0027】本発明に係る正極活物質は、コバルト酸リチウム粒子を分散させた水溶液にアルカリ塩を添加し、次いで、チタニウム塩を添加して微細な水酸化チタニウムコロイドをコバルト酸リチウムの粒子表面に吸着させ、ろ過、水洗、乾燥して水酸化チタニウムコロイドを吸着させたコバルト酸リチウム粒子粉末を得、次いで、該コバルト酸リチウム粒子粉末を酸化雰囲気中において500～700℃で熱処理することによって得られる。

【0028】本発明におけるコバルト酸リチウム粒子粉末は、通常の方法で得られるものであって、例えば、リチウム化合物とコバルト化合物を混合して加熱処理して得る固相法や、溶液中でリチウム化合物とコバルト化合物を反応させてコバルト酸リチウム粒子を得る湿式法のいずれの方法で得られたものでもよい。

【0029】コバルト酸リチウム粒子粉末は、平均粒子径が1.0～10μm、BET比表面積値が0.1～1.5m²/g、Li/Co比が0.95～1.05、格子定数がa軸長2.81～2.82Å、c軸長14.045～14.065Åであることが好ましい。

【0030】アルカリ塩としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等を用いることができる。殊に、水酸化リチウムを用いた場合には、添加量と水洗度合いを調整することで、リチウムイオンを含有する水酸化チタニウムコロイドを得ることができ、熱処理を経ることでチタン酸リチウム又はチタン酸リチウムと酸化チタンとの混合物とすることができる。

【0031】アルカリ塩を添加した後に、チタニウム塩を添加する。

【0032】チタニウム塩としては、塩化チタン、硫酸チタン等を用いることができる。

【0033】チタニウム塩の添加量は、コバルト酸リチウム粒子粉末のコバルトに対して2.0～4.0mol

%であることが好ましい。

【0034】チタニウム塩を添加することによって水溶液のpHを10.0～12.0にすることが好ましい。水溶液のpHが前記範囲外の場合には微細な水酸化アルミニウムコロイドを生成・吸着させることが困難となる。

【0035】熱処理の雰囲気としては、酸化雰囲気であり、好ましくは大気中である。熱処理温度としては、500～700℃であることが好ましい。500℃未満の場合には水酸化チタニウム水和物が残存し、700℃を超える場合には、粒子間の焼結が進行したり、チタン原子がコバルト酸リチウム粒子の内部方向に拡散するため好ましくない。保持時間は、1～5時間が好ましい。1時間より短い場合には分解反応が不十分であり、5時間より長い場合には生産性とコストの面から好ましくない。

【0036】本発明に係る正極活物質を用いて正極を製造する場合には、常法に従って、導電剤と結着剤とを添加混合する。導電剤としてはアセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛等が好ましく、結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等が好ましい。

【0037】本発明に係る正極活物質を用いて二次電池を製造する場合には、前記正極、負極及び電解質から構成される。

【0038】負極活物質としては、リチウム金属、リチウム／アルミニウム合金、リチウム／スズ合金、グラファイトや黒鉛等を用いることができる。

【0039】また、電解液の溶媒としては、炭酸エチレンと炭酸ジエチルの組み合わせ以外に、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル等のカーボネート類や、ジメトキシエタン等のエーテル類の少なくとも1種類を含む有機溶媒を用いることができる。

【0040】さらに、電解質としては、六フッ化リン酸リチウム以外に、過塩素酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム等のリチウム塩の少なくとも1種類を上記溶媒に溶解して用いることができる。

【0041】本発明に係る正極活物質を用いて製造した二次電池は、初期放電容量が140～150mAh/g、60℃での50サイクル後の容量維持率が97%以上であり、過充電試験における充放電容量が低い。

【0042】

【発明の実施の形態】本発明の代表的な実施の形態は、次の通りである。

【0043】表面処理後および焼成後の生成物の同定については、粉末X線回折(RIGAKU Cu-K α 40kV 40mA)を用いた。また、前記粉末X線回折の各々の回折ピークから格子定数を計算した。

【0044】また、元素分析にはプラズマ発光分析装置(セイコー電子工業製 SPS4000)を用いた。

【0045】正極活物質の電池特性は、下記製造法によって正極、負極及び電解液を調製しコイン型の電池セルを作製して評価した。

【0046】＜正極の作製＞正極活物質と導電剤であるアセチレンブラック及び結着剤のポリフッ化ビニリデンを重量比で85:10:5となるように精秤し、乳鉢で十分に混合してからN-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーを調整した。次に、このスラリーを集電体のアルミニウム箔に150 μ mの膜厚で塗布し、150℃で真空乾燥してから ϕ 16mmの円板状に打ち抜き正極板とした。

【0047】＜負極の作製＞金属リチウム箔を ϕ 16mmの円板状に打ち抜いて負極を作製した。

【0048】＜電解液の調製＞炭酸エチレンと炭酸ジエチルとの体積比50:50の混合溶液に電解質として六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1モル/リットル混合して電解液とした。

【0049】＜コイン型電池セルの組み立て＞アルゴン雰囲気グローブボックス中でSUS316製のケースを用い、上記正極と負極の間にポリプロピレン製のセパレータを介し、さらに電解液を注入してCR2032型のコイン電池を作製した。

【0050】＜電池評価＞前記コイン型電池を用いて、二次電池の充放電試験を行った。測定条件としては、60℃の温度下で、正極に対する電流密度を0.2mA/cm²とし、カットオフ電圧が3.0Vから4.25Vの間で充放電を繰り返した。また、過充電試験については20℃の温度下で4.95Vまで充電を行った。

【0051】＜正極活物質の製造＞リチウムとコバルトのモル比が1:1となるよう所定量の炭酸リチウムと酸化コバルトを十分に混合し、酸化雰囲気下、900℃で10時間焼成してコバルト酸リチウム粒子粉末を得た。

【0052】得られたコバルト酸リチウム粒子粉末は、平均長軸径が8.0 μ m、BET比表面積値が0.6m²/g、格子定数がa軸2.817Å、c軸14.057Åであった。

【0053】次に、得られたコバルト酸リチウム粒子を水溶液中に分散させ、水酸化リチウムを投入した。次に、コバルトに対して2.5mol%のチタニウムを含有する四塩化チタンを投入して、溶液のpHを12付近まで調整し、水洗、乾燥工程を経ることで、粒子表面にリチウムイオンを含む微細な水酸化チタニウムコロイドが吸着したコバルト酸リチウムを得た。次いで、得られた水酸化チタンコロイドが吸着したコバルト酸リチウム粒子を酸化雰囲気下、500℃で5時間焼成することにより正極活物質を得た。

【0054】得られた正極活物質は、平均長軸径が8.0 μ m、BET比表面積値が0.5m²/g、格子定数がa軸2.816Å、c軸14.049Å、チタンの含有量がコバルトに対して2.20mol%であった。チ

タン含有量は添加量に対してほぼ全量が残存しており、且つ、焼成後の格子定数が被覆処理前と比較して変化しないことから、チタンはコバルト酸リチウムの格子中にドーパされることなく、粒子表面上にチタン酸リチウムの状態で存在するものと推定できる。また、図1及び2に示すように、得られた正極活物質は処理前のコバルト酸リチウム粒子粉末のX線回折の回折パターンと同様であることから、酸化チタン及び／又はチタン酸リチウムは単相で存在することなく、コバルト酸リチウム粒子の表面に被覆されているものと推定できる。

【0055】前記正極活物質を用いて作製したコイン型電池は、初期放電容量が150mAh/g、60℃での50サイクル後の容量維持率が97%/50cycle、過充電試験が250mAh/gであった。

【0056】

【作用】本発明において最も重要な点は、本発明に係る正極活物質は、コバルト酸リチウム粒子表面の一部を酸化チタン及び／又はチタン酸リチウムで被覆することによって、二次電池としての初期放電容量を保持したまま、且つ、高温下での充放電サイクル特性に優れるという点である。

【0057】本発明においては、湿式反応によってコバルト酸リチウム粒子表面に直接微細な水酸化チタニウムコロイドを生成・吸着させて、次いで、酸化雰囲気中で熱処理することにより、微細な酸化チタン粒子及び／又はチタン酸リチウム粒子をコバルト酸リチウム粒子の粒子表面の一部に化学的に結合させている。

【0058】従って、コバルト酸リチウム粒子と酸化チタン粒子又はチタン酸リチウム粒子を乾式混合しただけ

の場合には、混合が不均一であつたり互いの粒子が単なる物理吸着にすぎないため本発明の効果は得られない。また、水酸化チタニウム又はチタン酸リチウムと混合した後で熱処理した場合にも、均一な混合状態とならないため本発明の効果は得られない。

【0059】本発明において初期放電容量を保持できるのは、本来のコバルト酸リチウム粒子が有する初期放電容量を低下させない範囲で酸化チタン及び／又はチタン酸リチウムを含有させたことによる。

【0060】本発明において高温特性が改善できるのは、コバルト酸リチウム粒子の粒子表面の一部が酸化チタン及び／又はチタン酸リチウムで被覆した正極活物質を用いることにより、高温時(60℃)又は4.8V以上の高電位で予想される粒子表面部のCo(IV)と電解液の反応(酸化分解)が抑制されるためである。

【0061】

【実施例】次に、実施例並びに比較例を挙げる。

【0062】実施例1～3、比較例1～4

チタニウム塩の添加量、熱処理条件を種々変化させた以外は前記発明の実施の形態と同様にして正極活物質を製造し、次いでコイン型電池を製造した。

【0063】このときの製造条件を表1に、得られた正極活物質の諸特性及びコイン型電池の電池特性を表2に示す。

【0064】なお、比較例1では表面処理を行わなかった。比較例2及び3では熱処理を行わなかった。比較例4では熱処理条件を900℃で行った。

【0065】

【表1】

	製造法					
	アルカリ塩	Ti化合物の種類	処理量 (mol%)	表面処理物	熱処理温度 (℃)	熱処理時間 (hr)
実施例1	水酸化リチウム	四塩化チタン	2.5	TiO ₂ ·2H ₂ O	700	1
実施例2	水酸化ナトリウム	四塩化チタン	2.5	TiO ₂ ·2H ₂ O	500	5
実施例3	水酸化リチウム	硫酸チタン	3.0	TiO ₂ ·2H ₂ O	500	5
実施例4	水酸化リチウム	硫酸チタン	3.0	TiO ₂ ·2H ₂ O	700	1
比較例1	---	---	0	なし	熱処理なし	
比較例2	水酸化リチウム	四塩化チタン	2.5	TiO ₂ ·2H ₂ O	熱処理なし	
比較例3	水酸化リチウム	四塩化チタン	3.0	TiO ₂ ·2H ₂ O	熱処理なし	
比較例4	水酸化リチウム	四塩化チタン	2.5	TiO ₂ ·2H ₂ O	900	1

【0066】

【表2】

	粉体特性					電池特性		
	平均 粒子径 μm	BET 比表面積 m^2/g	格子定数(A)		Ti含有量 (mol%)	1stdis. (mAh/g)	C.E.60°C (%/50cycle)	過充電 容量 20°C (mAh/g)
			(a)	(c)				
実施例 1	8.0	0.3	2.816	14.049	2.17	148	99	256
実施例 2	8.0	0.5	2.817	14.053	2.22	150	98	252
実施例 3	8.0	0.6	2.816	14.049	2.79	141	97	242
実施例 4	8.0	0.3	2.816	14.049	2.71	144	97	245
比較例 1	8.0	0.3	2.817	14.053	0	150	90	270
比較例 2	8.0	6.9	2.817	14.053	2.25	125	92	240
比較例 3	8.0	8.2	2.817	14.053	2.76	118	88	225
比較例 4	8.0	0.3	2.805	14.001	2.20	135	90	250

【0067】本発明に係る正極活物質を用いて作製したコイン電池の電池特性は、初期放電容量が140mAh/g以上を保持し、60°Cでの50サイクル後の容量維持率が97%以上と高いレベルにある。さらに、過充電試験においても被覆処理前の充電容量と比較するとその値が減少しており、正極活物質の粒子表面と電解液との反応抑制が示唆される。

【0068】また、比較例に示す通り、水酸化チタンを被覆しただけでは、過充電容量に極端な減少が確認されるものの、同時に初期放電容量も125mAh/g付近と低く、サイクル容量維持率についても改善効果が見ら

れない。

【0069】

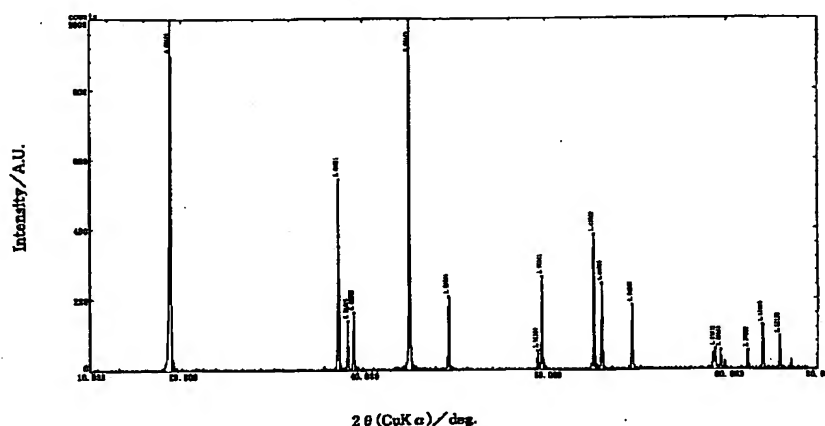
【発明の効果】本発明に係る正極活物質を用いることで、二次電池としての初期放電容量を維持し、且つ、高温特性が改善された非水電解質二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

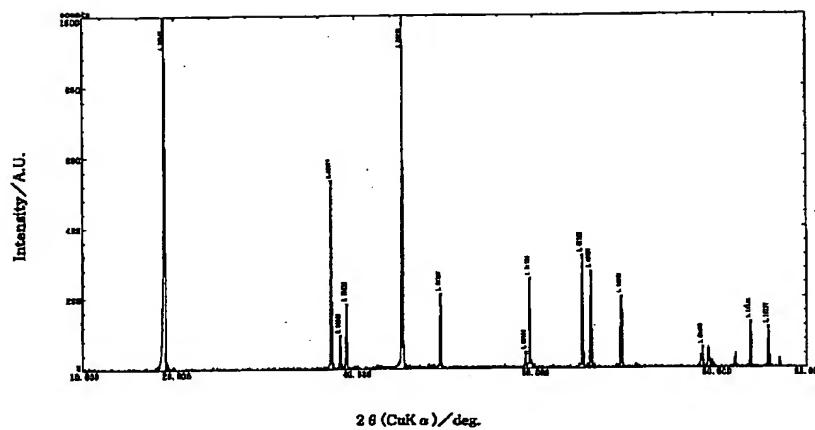
【図1】発明の実施の形態において、処理前のコバルト酸リチウム粒子粉末のX線回折パターン

【図2】発明の実施の形態で得られた正極活物質のX線回折パターン

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 畑谷 光昭
 山口県小野田市新沖1丁目1番1号 戸田
 工業株式会社小野田工場内
 (72)発明者 前田 英明
 山口県小野田市新沖1丁目1番1号 戸田
 工業株式会社小野田工場内
 (72)発明者 貞村 英昭
 山口県小野田市新沖1丁目1番1号 戸田
 工業株式会社小野田工場内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB05 AB08 AC06 AD02
 AD03 AE05
 5H029 AJ02 AJ05 AK03 AL06 AM03
 AM04 AM05 AM07 CJ02 CJ12
 CJ22 CJ28 DJ08 DJ12 DJ16
 EJ05 HJ02 HJ12 HJ14
 5H050 AA05 AA07 BA17 CA08 CB07
 DA02 DA09 EA12 FA12 FA17
 FA18 GA02 GA12 GA22 GA27
 HA02 HA12 HA14